

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217557

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl.

C09K 3/00
C02F 1/58

(21)Application number : 10-020949

(71)Applicant : HAKUTO CO LTD

(22)Date of filing : 02.02.1998

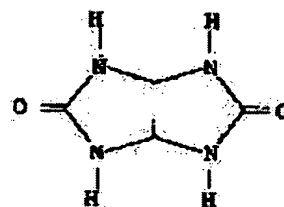
(72)Inventor : TAKETSUJI KOUJI

(54) DYE REMOVING AGENT AND REMOVAL OF DYE IN DYE-CONTAINING WATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dye removing agent capable of efficiently removing a dye from various kinds of water such as waste liquor of a dye plant, or the like, and decoloring the water, by including a specific cucurbituril precursor as an active ingredient.

SOLUTION: This dye removing agent comprises a cucurbituril precursor (A) as an active ingredient which is a condensate of (i) glycoluril and (ii) formaldehyde and substantially does not form a complete cyclic structure. The component (i) is shown by the formula and is obtained, for example, by reacting glyoxal with urea in an acidic aqueous solution. The component A is a condensate obtained by reacting the component (i) with the component (ii) in the molar ratio of 1:2 to 1:3 in an acidic aqueous solution at 50-120°C for 10-60 minutes and the condensate can be converted into cucurbituril by heat treatment in concentrated sulfuric acid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3588544

[Date of registration]

20.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-217557

(43)公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	S
C 0 2 F 1/58		C 0 2 F 1/58	D

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平10-20949	(71)出願人	000234166 伯東株式会社 東京都新宿区新宿1丁目1番13号
(22)出願日	平成10年(1998) 2月2日	(72)発明者	竹辻 耕治 三重県四日市市別名6-6-9 伯東株式 会社四日市研究所内
		(74)代理人	弁理士 田中 政浩

(54)【発明の名称】 染料除去剤及び染料含有水中の染料を除去する方法

(57)【要約】

【課題】 染料を含む水から染料を容易に除去するのに有効な染料除去剤及び染料工場、染色工場から排出される染料含有廃水など染料を含む水中の染料を効果的に除去する方法を提供する。

【解決手段】 グリコールウリルとホルムアルデヒドとの縮合物であって、実質的に完全な環状構造を作っていないククルビツリル前駆物質を有効成分とする染料除去剤並びに当該染料除去剤を染料含有水と接触させてなる水中の染料除去方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グリコールウリルとホルムアルデヒドとの縮合物であって、実質的に完全な環状構造を作っていないククルビツリル前駆物質を有効成分とする染料除去剤。

【請求項2】 ククルビツリル前駆物質は、グリコールウリルとホルムとホルムアルデヒドを1:2~1:3のモル比で酸性水溶液中で加熱反応させて得られる縮合物であり、これを濃硫酸中で加熱処理することによってククルビツリルに変換しうるものである請求項1記載の染料除去剤。

【請求項3】 請求項1又は2記載の染料除去剤を、染料含有水と接触させることを特徴とする水中の染料を除去する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、染料除去剤及び染料含有水中の染料を除去する方法に関する。詳しくは、染料を含む水から染料を容易に除去するのに有効な染料除去剤及び染料工場、染色工場から排出される染料含有

【0002】

【従来の技術】染料工場、染色・捺染工場など染料を扱う工場から排出される廃水は染料が混入しているため着色しており、河川、海に放流する前に着色成分を除去しなければならない。ところが人間の視覚は色に対して極めて敏感であり、廃水中に極めて微量の染料が存在しても着色として感知され、所謂視覚公害として人々に不快な印象を与える。そのため、この着色成分の完全除去が望まれている。水中の染料などの着色成分を除去するには、無機あるいは有機の凝集剤による凝集処理法、酸化・還元などの化学的処理法、微生物による分解を行わせる微生物処理法などが一般に行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら従来の方法のうち凝集処理法では着色成分の完全除去が難しく、化学的処理法では、完全除去はできるが、そのための設備投資、また運転コストが高くなるといった問題があり、微生物処理方法では、染料には生物難分解性のものが多く、着色成分の完全除去が難しく、かつ多額の費用を要しているのが実情であった。

【0004】一方、染料の製造工場や染色工場においては、染料を扱う容器などの洗浄廃水、染色工程廃液など染料濃度の高い水溶液は、希釈する前に簡単に染料を除去することができれば、後段の負荷を小さくすることができ非常に好ましい。

【0005】

【課題を解決するための手段】最近、立体的な空間構造を有するククルビツリルをホスト化合物とし、その空間

に染料をゲストとして選択的に取り込む包接化を利用して、廃水中の染料を除去する方法が提案された〔ブッシュマン(H.J.Bushmann)ら、(ドイツ)繊維加工誌(Textilveredlung)26巻、5月号、153~162頁、1991年刊〕。

【0006】本発明者は、ククルビツリル及びその他の包接化合物に着目して検討する過程において、ククルビツリルの前駆物質に、ククルビツリルよりも効率的に染料を取り込む化合物が存在するのを見だし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0007】すなわち、本発明はグリコールウリルとホルムアルデヒドとの縮合物であって、実質的に完全な環状構造を作っていないククルビツリル前駆物質を有効成分とする染料除去剤並びにこれを用いて染料含有水中の染料を除去する方法である。

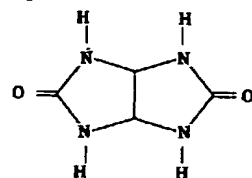
【0008】

【発明の実施の形態】本発明の染料除去剤はグリコールウリルとホルムアルデヒドとの縮合物であって、実質的に完全な環状構造を作っていないククルビツリル前駆物質を有効成分としてなるものである。

【0009】グリコールウリルは下記構造式(I)によって表示されるもので、例えばグリオキサール〔OHCC(=O)H〕と尿素〔CO(NH₂)₂〕とを酸性水溶液中で反応させて容易に合成され、また、試薬としても市販されている。

【0010】

【化1】



(I)

【0011】もう一方の原料であるホルムアルデヒドは、一般の工業用として販売されているもので充分使用可能であり、通常メタノールを安定剤として含んでいるがそのまま実質影響はなく使用できる。またホルムアルデヒド水溶液のかわりにバラホルムアルデヒドを用いることもできる。

【0012】グリコールウリルとホルムアルデヒドとの反応は、塩酸などの酸性水溶液中、50~120℃で、10~60分攪拌することにより達せられる。反応によって生成した縮合物は水溶液から析出してくるので、固液分離によって容易に分離取得できる。グリコールウリルとホルムアルデヒドとの反応モル比は、1:2~1:3、好ましくは1:2.3~1:2.9である。反応モル比が1:2より小さいと、反応が不充分となり、また得られる縮合物は染料除去能力が低下、或いは皆無となり、また、モル比が1:3より大きいと、過剰のホルムアルデヒドにより架橋化が進み、生成した縮合物は非常

に硬い塊状となり、染料除去能力が減り好ましくない。

【0013】この縮合物は、水、及びアセトン、エタノール、ジメチルスルホキシド、ベンゼン等の一般的な有機溶媒に殆ど不溶であり、染料を含有する水から染料を除去する資材として非常に有利に取り扱える。

【0014】一方、ククルビツリルは、同じくグリコールウリルとホルムアルデヒドから製造される化合物であり、グリコールウリル単位6分子からなる大環状化合物である。〔ウィリアム エル モック (William L. Mock) ら、アメリカ化学雑誌 (Journal of the American Chemical Society) 103巻、7367頁(1981年)〕。さらに、このククルビツリルの環状構造の中には、特定の化合物を取り込む能力を持っていることが知られ、包接化の検討がなされている〔ウィリアム エル モック (William L. Mock) ら、アメリカ有機化学雑誌 (Journal of Organic Chemistry) 48巻、3618頁(1983年)、51巻、4440頁(1986)など〕。

【0015】ククルビツリルは、本発明の縮合物を、さらに濃硫酸中で煮沸して、その後冷水で希釈した時に析出した固体、およびその固体を分離した後の反応液を更に煮沸して析出した固体を、塩酸で再結晶精製して得られるものである。赤外分光法(IR)、プロトン核磁気共鳴分光法($^1\text{H-NMR}$)、炭素-13核磁気共鳴分光法($^{13}\text{C-NMR}$)、示差熱天秤(TG-DTA)、示差走査熱量計(DSC)、マトリックス支援レーザー脱離イオン飛行時間型質量分析計(MALDI-TOF-MS)等を用いて検討した結果では、本発明の縮合物は完全な環状構造を形成するに至らず、グリコールウリルがメチレンで連結したコポリマーであると推定された。すなわち、ククルビツリルの環状構造は、本発明の縮合物を濃硫酸中で煮沸する段階で形成されたものといえる。したがって、本発明の染料除去剤としての縮合物は文献記載のククルビツリルとは構造の異なるものである。

【0016】本発明の染料除去剤が染料分子を取り込む機構は明らかではないが、ククルビツリルのように完全な環状構造にまで至っていないものの、グリコールウリルがメチレン基で連結し、立体的に大きな構造をとる故に、空間(あるいは隙間)をもった構造となり、その空間に染料分子を取り込むことができるようになったものと推定される。

【0017】本発明の染料除去剤は、様々な大きさの染料分子を取り込む能力をもち、さらにその能力は、媒体のpHによる影響を殆ど受けないという特徴をっており、幅広い条件下で除去能力を有していることから、その適用範囲は非常に広いと言える。本発明の染料除去剤は、染料を含有する水に添加、攪拌するなど染料を含有する水に接触させるだけで容易に水中の染料を取り込み、水を無色にすることができる。本発明の染料除去剤

は、廃水中に実質溶解することなく分散するのみで水中の染料を取り込むので、接触させた後静置すると染料を取り込んだ染料除去剤は沈澱し、上澄み液は無色となる。本発明の染料除去剤の添加量は、水中の染料濃度により異なるが、通常、染料濃度の10~200倍(重量比)、好ましくは50~100倍(重量比)である。また、本発明の染料除去剤をカラム状に充填し、上から染料を含有する水を流すことにより、染料がカラムに取り込まれ、下から脱色された水を得ることもできる。

【0018】本発明の染料除去剤は、媒体のpHが3~8であればpHによる影響をあまり受けず、効率よく染料を取り込むことができる。このpH範囲の外である強酸性及び強アルカリ性では脱色性能が若干劣るが、実用上は実質pHによる影響を受けずに処理できるといえる。

【0019】また、処理温度による影響も殆どなく、対象とする水が凍結しない温度であれば問題ない。

【0020】本発明の染料除去剤は実質水に溶解しないので、染料を含有する水、廃水に適用したとき、脱色した後染料を取り込んだ縮合物は濾過等により容易に分離することができる。また染料を取り込んだ後、250℃~330℃に加熱することにより、構造中の染料のみが分解し、縮合物は再生使用することができる。本発明の染料除去剤である縮合物の分解点は、およそ350℃であるため、330℃以上に加熱することは好ましくない。また、本発明の染料除去剤は、酸化反応に対して比較的強いので、染料を取り込んだ後、オゾンなどの酸化反応雰囲気下におくことにより染料分子のみ優先的に酸化分解させ、該縮合物を再生することができる。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例により何等制限されるものではない。

【0022】1) 本発明の染料除去剤(縮合物)及びククルビツリルの合成

〔縮合物-1〕水250mLに、グリコールウリル50g(0.35モル)および36%塩酸215mLを加え、攪拌しつつ約60℃まで加熱し、液が透明になった時点で37%ホルムアルデヒド水溶液65.3g(0.81モル)を約30分かけて滴下した。反応液は徐々に白濁してきた。滴下終了後、反応液を100℃まで上げ、還流させた。液が透明になったとき加熱を止め、外部から強制冷却して、約70℃まで下げた後、反応液を2.5Lの清水に注ぎ、しばらく静置して、析出した白色沈殿物を濾過し、水及びメタノールで洗浄した。室温にて減圧乾燥し、目的とする縮合物63gを得た。

【0023】〔縮合物-2〕36%塩酸34mLと水50mLの混合物に、グリコールウリル10g(0.071モル)を加え、ここに35%ホルムアルデヒド液16mL(0.19モル)を加え、ブンゼンバーナーで素早く

加熱した。加熱開始後約30分で反応液が濁り始めた時点で加熱を止め、反応液を冷水500mL中に注ぎ、白色沈殿を析出させ、1時間放置した。析出した白色沈殿を濾過によって取り出し、室温にて減圧乾燥し、目的とする縮合物を11.6g得た。

【0024】[ククルビツリル]前記ウィリアム エルモック(William L. Mock)らの報告に準じて合成した。

【0025】合成方法2で得た縮合物25gを60mLの濃硫酸中に加え、130℃のオイルバスで加熱攪拌した。加熱開始15分後に、反応液が赤褐色になった時点で、反応液を1Lの冷水中に注いだ。この時析出した茶色の固体を濾別し、濾液を再び130℃のオイルバスで加熱した。煮沸が始まったとき、直ちに加熱を止め、室温に冷却した。この時析出した茶色固体を濾別し、先に得た茶色固体と合わせて減圧乾燥し、合計14.5gの*

*茶色粉末を得た。

【0026】このようにして得た茶色粉末を13gと、36%塩酸15mLと水7mLの混合液の中に加え、約70℃に加熱して溶解させ、8mLの冷水を加えて希釈し、析出した固体を濾別し、水で数回洗浄した後、減圧乾燥させ、ククルビツリルを白色粉末として9.4g得た。

【0027】2)縮合物とククルビツリルの分析

縮合物-1、縮合物-2とククルビツリルについて、赤外線吸収スペクトル(IR)およびプロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)を測定した結果を表1に示す。なお、縮合物-1と、縮合物-2は同じ結果であったのでまとめて示した。

【0028】

【表1】

	縮合物-1, 2	ククルビツリル
IR (cm ⁻¹)	1730, 1475, 1375, 1320, 1230, 1190, 960, 800, 760	1470, 1639, 1478, 1419, 1379, 1328, 1235, 1190, 965, 800
¹ H-NMR δ (ppm)	6.10~5.89 (m, CH) 4.70~4.52 (m, CH ₂)	5.66 (d, CH ₂) 5.34 (s, CH) 4.26 (d, CH ₂)

【0029】この結果から、本発明の縮合物は文献記載のククルビツリルとは構造的に全く異なったものであることが示された。

【0030】3)染料水溶液の脱色

【染料水溶液の脱色】前記縮合物-2を染料除去剤とし※

直接染料; C.I. Direct Red 80 (アルドリッチ社製)

C.I. Direct Blue 71 (アルドリッチ社製)

反応染料; C.I. Reactive Blue 2 (アルドリッチ社製)

C.I. Reactive Blue 19 (ナカライテスク社製)

C.I. Reactive Violet 5 (シグマ社製)

C.I. Reactive Orange 16 (アルドリッチ社製)

【0032】これらの染料水溶液に、縮合物またはククルビツリルを染料除去剤とし、それぞれ100ppm, 500ppm, 1000ppm, 2000ppmの濃度になるよう添加し、室温にてマグネティックスターラーで1.5時間攪拌した。沈殿物を濾過によって除去した後、濾液の明度指数(L*)、及びクロマティクネス指★40

※て、水中の染料除去試験を実施した。

【0031】染料をそれぞれ10ppm濃度の水溶液として調製し、試験用の染料水溶液とした。試験に用いた染料は、次の通りである。

★数(a*, b*)を色彩色差計にて測定し(日本工業規格 JIS Z-8701, 1980)、次式により色差を求めた。

【0033】

【数1】

$$\text{色差}(\Delta E_{ab}) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

【0034】更に色差から次式にて脱色率を求めた。 ☆ ☆【数2】

$$\text{脱色率}(\%) = \frac{\{(\text{染料水溶液原液の色差}) - (\text{濾液の色差})\}}{\{(\text{染料水溶液原液の色差})\}} \times 100$$

【0035】この結果を図1~6に示した。これらの結果から分かるように、いずれの染料に対しても本発明の染料除去剤は、比較として用いたククルビツリルよりも優れた染料除去性能を有し、染料水溶液をほぼ無色透明にまで脱色することができた。

【0036】【染色工場廃水の脱色】染色工場の廃水

(反応染料を主成分とした濃青色の廃水、pH=7.8)を用いて、脱色試験を実施した。

【0037】廃水のpHを、塩酸及び水酸化ナトリウム水溶液にて約1~10まで変化させ、前記縮合物-1を2000ppm添加し、室温にて30分攪拌した。その後上記と同様の方法で脱色率を求めた。結果を図7に示

した。この結果から分かるように、 $\text{pH}=3\sim 8$ の範囲においては90%以上の脱色率を示し、実用域においては殆ど pH の影響を受けずに染料を効率よく除去できることが認められた。

【0038】

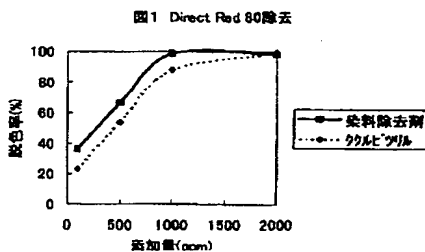
【発明の効果】本発明におけるグリコールウリルとホルムアルデヒドとの縮合物は、染料除去剤として有効であり、染料を含有する各種の水、特に染料工場や染色工場から排出される廃水から染料を効率よく除去し、脱色することができる。本発明の染料除去剤は、対象とする染料含有水に添加し、攪拌するという簡単な操作を行うだけで水中の着色成分を除去し、実用域においては pH の影響を殆ど受けず、また温度の影響も殆どなく、染料を除去することができる。しかも本発明の染料除去剤は水に不溶であるため脱色後の分離が容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 C.I.Direct Red 80水溶液について、染料除去剤添加量と脱色率との関係を示したグラフである。

*

【図1】



*【図2】 C.I.Direct Blue 71水溶液について、染料除去剤添加量と脱色率との関係を示したグラフである。

【図3】 C.I.Reactive Blue 2水溶液について、染料除去剤添加量と脱色率との関係を示したグラフである。

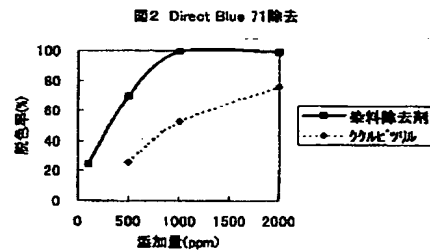
【図4】 C.I.Reactive Blue 19水溶液について、染料除去剤添加量と脱色率との関係を示したグラフである。

10 【図5】 C.I.Reactive Violet 5水溶液について、染料除去剤添加量と脱色率との関係を示したグラフである。

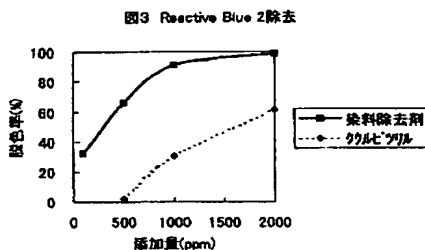
【図6】 C.I.Reactive Orange 16水溶液について、染料除去剤添加量と脱色率との関係を示したグラフである。

【図7】 染色工場廃水の pH を変えて、本発明の染料除去剤を2000ppm添加した時の、 pH と脱色率との関係を示したグラフである。

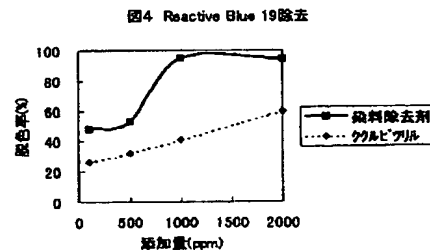
【図2】



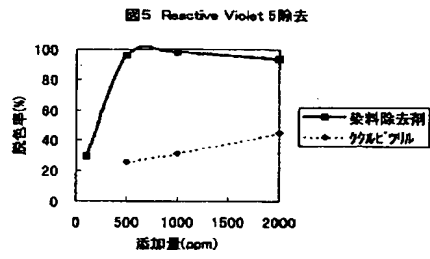
【図3】



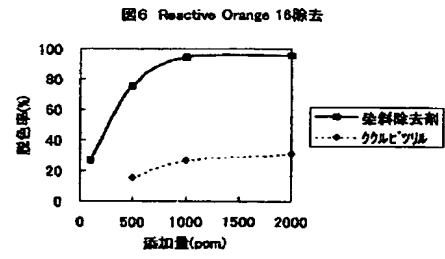
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

